

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) REMOVING AND RECOVERING METHOD FOR CARBON DIOXIDE GAS OUT OF EXHAUST

(11) 3-38219 (A) (43) 19.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-169960 (22) 3.7.1989
 (71) CHIYODA CORP (72) KAZUSHIGE KAWAMURA(2)
 (51) Int. Cl⁵. B01D53/34, C01B31/20

PURPOSE: To absorb, remove and recover CO₂ efficiently by absorbing CO₂ into an absorbing solution containing Na₂CO₃ and/or NaHCO₃, heating the said absorbing solution for its regenerating, cooling the regenerated absorbing solution and returning the same to the absorption process.

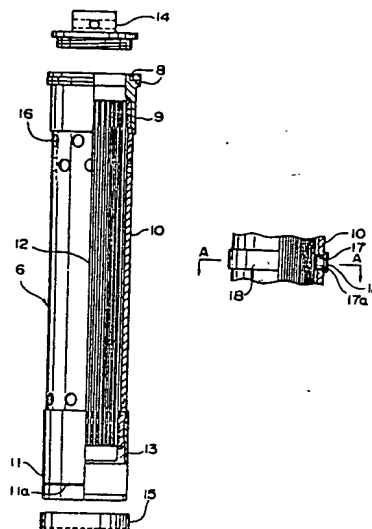
CONSTITUTION: In the process to recover and remove carbon dioxide gas or sulfur dioxide out of exhaust gas, carbon dioxide gas is absorbed into an aqueous absorbing solution containing a slurry composed of sodium carbon and/or sodium bicarbonate. At least, a part of the aqueous absorbing solution having absorbed carbon dioxide gas is extracted and heated to exhaust carbon dioxide gas and regenerate the aqueous absorbing solution. Further, the regenerated aqueous absorbing solution is cooled and returned to the absorption process. Sulfur dioxide in the exhaust gas is fixed as sulfate by introducing oxidative gas containing oxygen into the aqueous absorbing solution in the said absorption process or an intermediate process between the absorption process and the regeneration process. In the said process, a special additive is not required and a harmful secondary reaction is not occurred, also the discharge of malodorous and harmful material is not generated, and any special water drain treatment is not required.

(54) HOLLOW YARN MEMBRANE MODULE

(11) 3-38220 (A) (43) 19.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-172669 (22) 4.7.1989
 (71) HITACHI LTD (72) SEIICHI NUMAZAKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. B01D63/02

PURPOSE: To enhance sealing properties and make the weight light for easy handling by making all of a main body case of hollow yarn film module, an upper section fixing ring and a lower section fixing ring with plastic and integrating all together.

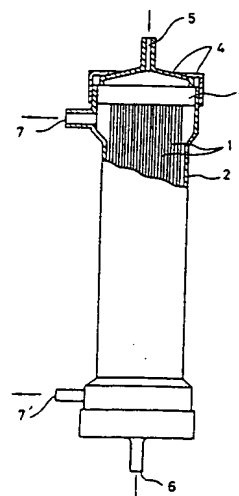
CONSTITUTION: A main body case 10 of a hollow yarn membrane module 6, an upper section fixing ring 9 and a lower section fixing ring 11 are made of plastic and connected integrally all together. A plastic upper section cap 14 used combinedly as a suspension tool is screwed in the upper section of the ring 9 removably and also a rubber lower section cap 15 is fitted removably in the lower section of the ring 11. Further, rubber 17a and a rubber belt 17 are fitted removably into a number of side surface openings 16 of the main body case 10. As a result, sealing properties can be enhanced and the replacement work for the hollow yarn membrane module can be simplified and consequently the replacement time can be shortened and labor can be saved, and also incineration treatment can be carried out easily.

**(54) HOLLOW YARN MEMBRANE MODULE AND MANUFACTURE THEREOF**

(11) 3-38221 (A) (43) 19.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-173117 (22) 6.7.1989
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) TAKANORI ANAZAWA(1)
 (51) Int. Cl⁵. B01D63/02

PURPOSE: To enhance wetting properties in case of a high filling density of hollow yarn by means of uncured sealing resin and reducing sealing errors by oxidation treating the outer surface of a contact section with the sealing resin of polyolefin hollow yarn.

CONSTITUTION: A hollow yarn membrane 1 composed of polyolefin is mounted on a module case 2, and its end section is sealed with resin. At that time, a section 3 where the hollow yarn membrane 1 is sealed is treated by a surface oxidation using an oxidizer (example: dichromic acid). As a result, wetting properties provided by uncured sealing resin is enhanced to reduce sealing errors in case of high filling density hollow yarn and to increase manufacturing yield.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-38219

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 D 53/34
C 01 B 31/20

識別記号

1 3 5 Z
B

庁内整理番号

6816-4D
6345-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 排ガスからの炭酸ガスの除去、回収方法

⑯ 特 願 平1-169960

⑰ 出 願 平1(1989)7月3日

⑱ 発 明 者 川 村 和 茂 神奈川県横浜市鶴見区朝日町2-89-646
⑱ 発 明 者 若 林 中 神奈川県横浜市瀬谷区樺戸3-51-1
⑱ 発 明 者 栗 井 英 司 神奈川県川崎市中原区新城中町6-20-510
⑲ 出 願 人 千代田化工建設株式会 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
社
⑳ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外8名

明 細 書

1. 発明の名称

排ガスからの炭酸ガスの除去、回収方法

2. 特許請求の範囲

1. 排ガスから炭酸ガスを回収、除去する方法
において、水性吸収液による炭酸ガスの吸収
工程、炭酸ガスを吸収した水性吸収液の少な
くとも一部分を抜き出して加熱し、炭酸ガス
を放出させる水性吸収液の再生工程、及び再
生された水性吸収液を冷却し、前記吸収工程
に戻す工程を含み、前記水性吸収液が主とし
て炭酸ナトリウム及び／又は炭酸水素ナトリ
ウムからなるスラリーを含むことを特徴とす
る方法。

2. 酸素を含む酸化性ガスを、前記吸収工程に
おいて又は前記吸収工程と再生工程との中間
の工程において、前記水性吸収液に導入する
ことによって排ガス中の亜硫酸ガスを硫酸塩
として固定することを特徴とする請求項1の

方法。

3. 前記吸収工程の前に、炭酸ナトリウム及び
炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を用いる
SO₂の吸収工程を設けることを特徴とする請
求項1の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は排ガス中から酸性ガス、特に炭酸ガ
ス(CO₂)、亜硫酸ガス(SO₂)、を吸収除去し、
純度の高い炭酸ガスとして回収する方法に関す
る。

(従来の技術及び

発明が解決しようとする課題)

炭酸ガスは、ドライアイスの原料等様々な用
途を有する有用な物質であるが、一方において
は、近年、地球環境に重要な影響をおよぼす原
因物質として大気中へのその多量な放出が問題
とされている。このような状況下、様々な排ガ
スに含まれる炭酸ガスを直接大気中に放出す
ることなしに除去、回収することは環境上及び経

済上、より重要な課題となってきた。

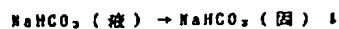
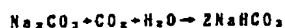
炭酸ガスの除去法としては従来、吸着法、アルコールアミン法、熱炭酸カリ法、深冷分離法、膜分離法等が提案され実施されている。しかしながらこれらの方法は、建設費、運転費が高くなることに加え、液の分解による臭気の発生、排水処理設備の必要性、装置の腐蝕、膜の耐久性、調反応による性能の低下等の多くの問題点がある。

また、炭酸ガスの吸収、除去に炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の水溶液を用いる方法も知られている。しかしながらこの方法は単に吸収液のアルカリ性を利用して酸性ガスである炭酸ガス进行吸収する方法にすぎない。また吸収の効率も、 NaHCO_3 の溶解度が KHCO_3 よりも劣るため、炭酸カリ法よりも劣るとされている。さらに、この方法においては吸収液の再生効率が低いため建設費、運転費が他法に比較して高くなる欠点があると言われている。

排ガス、特にボイラー排ガスやキルン排ガス

を冷却し、前記吸収工程に戻す工程を含む、前記水性吸収液が主として炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムからなるスラリーを含むことを特徴とする方法、である。

本発明においては、炭酸ガスの吸収液として炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムから主としてなるスラリーを含む水性吸収液を用いる。吸収工程では、炭酸ガスは、溶解した及び固体の炭酸ナトリウムと反応して炭酸水素ナトリウムを生成するが、本発明の吸収液においては、炭酸水素ナトリウムは飽和状態にあるため、炭酸ガスの反応吸収によって生成した炭酸水素ナトリウムはそのまま固体として析出する。



したがって、本吸収液には強力なpH緩衝作用があり、さらに再生吸収液スラリーが循環により投入されることから炭酸ガスの反応吸収によるpHの低下がほとんど生じることなく、炭酸ガ

中にはダスト、水分が多く含まれ、炭酸ガス濃度が5~20%でありかつ処理量が多いため建設費、運転費が高く、また、悪臭等の二次公害の問題もあり、上記従来法の適用は困難である。

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を有さない排ガス、特にボイラー排ガス中の炭酸ガスを除去、回収する方法を提供することである。

さらに、本発明の目的は、排ガス中の有害ガス、特に亜硫酸ガスを除去し、排ガス中から高効率で高純度の炭酸ガスを除去、回収する方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

前記目的を達成するための本発明は、排ガスから炭酸ガスを除去、回収する方法において、水性吸収液による炭酸ガスの吸収工程、炭酸ガスを吸収した水性吸収液の少なくとも一部分を抜き出して加熱し、炭酸ガスを放出させる水性吸収液の再生工程、及び再生された水性吸収液

の吸収に適した高いpHが常に維持されることになる(第1図参照)。

本発明の吸収工程の際及び/又は吸収工程の後において、酸素を含む酸化性ガスを吸収液スラリーに導入することによって排ガス中に含まれる亜硫酸ガス(SO_2)を亜硫酸塩(SO_3^{2-})として吸収液スラリー中に固定することができる。

従来技術においては、排ガス中の CO_2 と SO_2 の除去は別々に行なわれることが好ましいと考えられる。すなわち、例えば、 SO_2 をCa系の吸収剤で除去し、 CO_2 をアミン系の吸収剤で除去する方法である。このとき、 SO_2 除去後のガスにその吸収剤が固着し、 CO_2 の吸収剤中に混入することによる吸収効率の低下等の問題の発生、あるいはシステムが極めて複雑になるという問題等が考えられる。

しかし、本発明の方法によれば異質の吸収剤からなる系を使用する必要がなく、上記問題点を全く生じることなしに、一連の工程において効率よく SO_2 及び CO_2 を除去することができ

る。かつ、吸収液に酸素を含む酸化性ガスを導入することにより再生工程で $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ などの副生物の生成を無くすることができるので、副生物の特別な系外排出工程が不要になる。

さらに、本発明による SO_2 の固定化は SO_2 除去を目的とする場合だけでなく SO_2 を排煙脱硫装置で除去し、その後、 CO_2 の除去を行う場合にも有効である。

排煙脱硫装置で脱硫されたガス中にも少量の SO_2 は残存しているので、これにより得られる CO_2 ガスの純度の低下や副生物の生成等の問題が発生するので本発明の酸化性ガスの導入は、これらに対して効果を発揮することができる。

また、本発明の方法において、 SO_2 の除去を CO_2 の吸収工程の前の工程において別途行なうこともできる。この SO_2 の除去工程における吸収液としては上記炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムのスラリーを含む吸収液を循環使用することもできるが、この吸収液の固-液分離

なしに、放流、品析あるいは隔膜電解分離等により系外へ排出することができる。

炭酸ガスの Na_2CO_3 による反応吸収工程は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$ の平衡の面からは低温であることが望ましいが、反応速度及び熱収支による運転費用の経済性を併せて考慮したとき $40 \sim 60^\circ\text{C}$ で行なうことが好ましい。

上記吸収工程において炭酸ガスを吸収した吸収液スラリーの全量又は一部分が吸収液スラリーの炭酸ガス放出のため再生工程に移送される。再生工程へ移送される吸収液スラリーの炭酸水素ナトリウムを含む固形分濃度を加熱再生を行なう前に適当な装置、例えばサイクロン、シックナー、遠心分離機等を用いて上げておくことが、吸収液単位量当りの CO_2 含有量を上げることになり、従って加熱再生に必要な熱量を低減することとなるので好ましい。

本発明において炭酸ガス吸収に用いられる装置は特に制限的ではなく、通常ガス吸収に用いられる装置を使用することができるが、スラ

リーの液を用いることが好ましい。 SO_2 の吸収工程において、 CO_2 の吸収が起こらない条件にするためには、吸収液のpHはガス中 CO_2 の平衡分圧の関数から7.0以下が好ましく、 SO_2 の吸収能力の面から3以上であることが好ましい。また、 SO_2 の吸収方法は、亜硫酸のpH緩衝作用を利用する方法や吸収同時酸化方式(空気の導入)等に行うことができる。

このように前段において SO_2 の吸収を行なう場合、 SO_2 の吸収工程においては、 SO_2 だけでなく、 HF 、 HCl 等の有害ガス、ダスト等も除去できるので、後段の CO_2 吸収工程に与える悪影響を小さくし、 CO_2 の吸収効率を高めることができる。従って、この方法は、多くの夾持物を含む排ガス、例えば石油、石炭燃焼ボイラーの排ガス用に適している。

この場合においても吸収液中に酸素を含む酸化性ガスを導入すれば、 SO_2 を SO_4^{2-} として吸収液中に固定できる。吸収液中に生成された SO_4^{2-} は所望により環境問題を全く生じること

り生成を伴うことから、対スラリー性を有する装置、例えば特公開55-37295に開示されているガスバブリング方式を採用するものが好ましい。

炭酸ガスを吸収した吸収液スラリーを約 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ に加熱することによって加熱再生を行なう。この加熱再生は再生に通常使用される螺旋塔、充填塔等を使用して行なうことができるが、スラリーに対応が容易な蒸発缶を使用することが好ましい。また適宜フラッシュタンクの併用も可能である。

この加熱による温度上昇に伴い NaHCO_3 の溶解度が上昇し溶液中の $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 比が小さくなる。このために、pHは自動的に低下し、 CO_2 の放出(吸収液スラリーの再生)に有利な条件が生じるが、通常、 CO_2 の放出が進行するとpHが次第に上昇し、徐々に CO_2 の放出に不利な条件となる。

しかしながら、本方法では、吸収液中には CO_2 放出にともない Na_2CO_3 濃度は飽和状態とな

り加熱再生によって生成した Na_2CO_3 はそのまま固体として析出する。また、 CO_2 の放出により減少した溶液中の NaHCO_3 は固体の NaHCO_3 の溶解により補充されるために、ほぼ飽和状態で一定に保持される。このために、本方法においては、 CO_2 の放出によるpHの上昇がほとんど生じることなく、 CO_2 の放出に有利な条件が維持される(第1図参照)。

上記再生工程で再生された吸収液スラリー(主として Na_2CO_3 を含む固形物からなる)は冷却されて、吸収工程へ移送され、循環使用に供される。このとき再生工程へ移送される低温の吸収液スラリーと吸収工程へ移送される高温の吸収液スラリーとの間で相互に熱交換を行なうことが運転費の経済上有利である。

本発明の循環使用される水性吸収液にアルカノールアミン及び/又はその化合物(例えばアルカノールアミンホウ酸カリ)を水性吸収液の前記重量に対して5重量%以下の量で添加することにより CO_2 の吸収効率を上げることができ

率及び95%以上の純度を有する CO_2 ガスが得られた。また吸収液のCOD値は0であった。従って、特別な排水処理設備は不要であることが確認された。

また、同一装置において吸収液としてモノエタノールアミンの25%水溶液を用いた場合の約60%の熱量で吸収液を再生することができた。

(実施例2)

吸収液として、実施例1で用いた吸収液に3重量%のジエタノールアミンを添加した吸収液を使用した以外は実施例1と同様にして実験を行なった。

その結果、 CO_2 の吸収率は約15%上昇し、85%が得られた。また、吸収液の再生に要した熱量は実施例1の場合とほぼ同等であった。処理ガス中に臭気は認められなかった。

(実施例3)

被処理ガスとして CO_2 12%、 SO_2 20 ppm を含有する窒素ガスを用い、さらに加熱槽

る。5重量%より多く添加すると、アルカノールアミンの分解による悪臭の発生や運転費が高くなる等の問題が生じ易くなるので好ましくない。

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

水1Lに Na_2CO_3 180gと NaHCO_3 380gを加えて、主として NaHCO_3 からなる固形物を含む吸収液を調整した。この吸収液に CO_2 12%を含有する窒素ガスを400 ml/時間の流量で導入し、バブリング方式の気液接触を行なわせた。

この炭酸ガスを吸収した吸収液の一部を加熱槽に送り、115~135℃で加熱して CO_2 を放出させた。放出した CO_2 ガスは多量の水蒸気を含むため冷却して水を分離した。

CO_2 放出後の再生スラリー液は冷却後、吸収液に混合した。

以上の結果、安定した70%以上の CO_2 吸収

へ送る前に酸素ガスを、20 ml/時間の流量で吸収液に導入した以外は実施例1と同様にして実験を行なった。

その結果、 CO_2 の吸収率は70%以上であり、 SO_2 の吸収率は90%以上であった。得られた CO_2 ガスの純度は95%以上であった。

なお、上記の実施例において酸素ガスを導入しなかった場合、得られた CO_2 ガス中には SO_2 ガスが確認され、また、冷却器(熱交換器)より排出するドレン中には SO_2 が含まれていた。また、吸収液中にはCODに寄与する S_2O_3 の生成が認められた。

(実施例4)

CO_2 の吸収工程の前の工程において、まず SO_2 の吸収を行なった。 SO_2 の吸収液としては炭酸ガスの吸収液の固-液分離後の母液を用いpH6.5にて吸収を行なった。被処理ガスである CO_2 12%、 SO_2 200 ppm を含む窒素ガスを400 ml/時間の流量で吸収液に導入し、同時に酸素ガスを20 ml/時間の流量で導入

した。そして、吸収液の一部を系外へ抜き出した。

次に、上記工程を通じた被処理ガスを炭酸ガス吸収液（実施例1と同様に調整した）に導入した。吸収液pHは再生された吸収液スラリーと5% NaOH水溶液で10.5～11.0とした。このとき同時に酸素ガスを20Nl/時間の流量で導入した。その他の処理は実施例1と同様な方法で行なった。

得られた結果は、CO₂の吸収率が70%以上であり、SO₂の吸収率が97%以上であった。また、得られたCO₂ガスの純度は95%以上であった。SO₂を吸収し、抜き出した液については、隔膜電解法によりNaOHが再生されることが確認された。

（発明の効果）

本発明によれば、特別な添加物を必要とすることなく、有害な副反応も起こらない。従って、悪臭、有害物の排出がなく、特別な排水処理も不要である。

運転コストが安価な、効率の良い炭酸ガスの吸収除去、回収を行なうことができる。

多量に排出され、ダスト含有量の多い排ガス、特にボイラー排ガス等の場合においても、150℃以下の条件において効率よく炭酸ガスを除去、回収することができる。

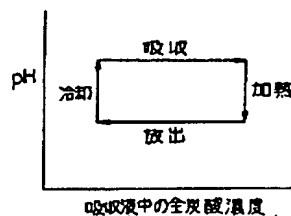
また、本発明の方法、特に実施例3及び4の方法によればCO₂及びSO₂を同一のNa系吸収液で処理することが可能となり、簡単なシステムで効率良く運転することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法の各工程におけるpHの安定性を概念的に示すグラフである。

第2図は、本発明の方法の全工程の概要を示す図である。

第1図



第2図

